

博士論文審査報告書

氏名	江見 直哉
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博理第103号
学位授与報告番号	甲第321号
学位授与年月日	平成30年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条1項該当
論文題目	局在・非局在二重性を持つ f 電子系化合物が示す特異な相転移 —URu ₂ Si ₂ とSmB ₆ の核磁気共鳴とX線吸収分光による研究—
論文審査委員	(主査) 教授 水戸 毅 (副査) 教授 小林 寿夫 (副査) 教授 住山 昭彦 (副査) 教授 田中 義人 (副査) 教授 播磨 尚朝 (神戸大学大学院理学研究科)

1. 論文内容の要旨

f 電子を持つランタノイド元素とアクチノイド元素を含む化合物では、磁気秩序や非従来型の超伝導、価数揺動、有効電子質量の増強（重い電子状態）など多彩な現象が現れる。それらの基底状態を決める重要なパラメータの一つが、原子核に強く束縛された f 電子と伝導電子との混成（ c - f 混成）である。比較的 c - f 混成が強い領域に機構が未解明な相転移を示す物質が幾つも存在し、本研究ではそうした物質の内、URu₂Si₂（以下、[1]に結果を要約）とSmB₆（同[2]）について、相転移近傍での f 電子状態に関する新たな知見を得ることを目的としている。

[1] 1985年に発見されたURu₂Si₂は、 $T_c=1.4\text{K}$ と $T_{\text{HO}}=17.5\text{K}$ で相転移を示し、前者は超伝導転移であるが、後者は秩序変数が不明なために隠れた秩序（Hidden Order (HO)）と呼ばれる。この物質研究において、核磁気共鳴（NMR）と核四重極共鳴（NQR）測定は歴史的に重要な役割を果たしてきたが、それらはURu₂Si₂単独の測定が主であり、議論の定量性に欠けていた。そこで本研究では、比較参照物質として f 電子を持たないThRu₂Si₂を測定し、URu₂Si₂のHO相内では c 軸垂直な磁気揺らぎがThRu₂Si₂と同程度しかなく、超伝導の起源には c 軸平行のイジング的磁気揺らぎが重要であることを示した。また、両者の¹⁰¹Ru-NQR周波数が高温で近い値を示したことから、ThRu₂Si₂のTh⁴⁺と同様、URu₂Si₂も高温でU⁴⁺に近い状態にあると推論した。U価数に関する実験的情報が乏しいことがU-5 f 電子状態の特定に支障を来しているため、この結果は希少な実験的証拠で

ある。次に、HO機構を解明する上で重要な、U-5*f*電子を局在或いは遍歴描像のどちらで捉えるべきかという問題に取り組んだ。過去の²⁹Si-NMR測定の結果では、 T_{HO} 直上で遍歴電子に典型的な温度依存性が観測されたとして、遍歴性を主張する根拠の一つとされてきた。しかし、本研究では²⁹Si濃縮試料を用いることによって実験精度を飛躍的に向上させ、*f*電子は100K以上で局在状態にある一方、100Kから T_{HO} までは局在から遍歴状態へのクロスオーバー領域にあると結論した。この結果は、HO出現には*f*電子の局在・遍歴性の双方が必要であることを示唆している。また、 T_{HO} 直上では動的磁化率 $\chi(q)$ の $q=0$ 成分が主に減少し、 $q\neq 0$ 成分（反強磁性成分）が残存することを見出した。

- [2] SmB₆が併せ持つSmイオンの価数揺動的性質と小さなギャップを持つ半導体的性質については、1960年代より精力的に研究されてきた。この物質は $P_c=10\text{GPa}$ 以上の圧力下で金属化し、さらに $T_m=12\text{ K}$ 以下で磁気秩序を示すことが最近発見されたが、そこに至るまでの*f*電子状態の変化は明らかになっていない。そこで本研究では、Sm平均価数 ν_{Sm} の見積もりが可能なX線吸収分光（XAS）測定、半導体ギャップや磁気構造に関する情報を与えるNMR測定、半導体特性と磁気秩序を検出する電気抵抗測定を高圧力相まで行い、圧力下での*f*電子状態を調べた。XAS測定の結果によると、 $1<P<13\text{GPa}$ 、 $3<T<300\text{ K}$ の領域で ν_{Sm} の系統的な温度－圧力依存性が初めて明らかになり、 P_c 、 T_m 近傍で ν_{Sm} は磁気的な3価から大きくずれて $\nu_{\text{Sm}}<2.8$ であることを見出した。また、これまで均一な価数揺動によると考えられてきた ν_{Sm} の3価からのずれは、実は比較的*c-f*混成の弱い電子による低エネルギー相関が関係する温度依存項 $\delta\nu_{\text{Sm}}(P,T)$ と、強い混成による高エネルギー価数揺動項 $\Delta\nu_{\text{Sm}}(P)$ に分離され、興味深いことに絶対値の小さな $\delta\nu_{\text{Sm}}(P,T)$ が基底状態の制御因子になっていることを明らかにした。このような現象は、Smと同様に複数個の*f*電子を持つU化合物が示す局在－非局在の二重性に類似する一方、Ce（4*f*¹電子配置）やYb（4*f*¹⁴ホール配置）では生じ難いことを示した。

2. 論文審査結果

本研究で研究対象とした URu₂Si₂ と SmB₆ については、古くから精力的に研究がなされてきたにもかかわらず、それらが示す相転移の機構は未解決なままである。そうした状況を受け、本研究ではこれまでに成されていない新たな研究手法の導入を図った。URu₂Si₂ の NMR 測定に関しては、非磁性参照物質との比較による定量的な議論の推進や、²⁹Si 濃縮試料の導入によって高温領域での実験精度を大幅に向上させたこと、SmB₆ の XAS 測定については Sm 価数を温度・圧力に対して系統的に測定し、電気抵抗や NMR 測定も加えた多角的研究を行ったこと、などがそれにあたる。その成果として、相転移機構に密接に関わる *f* 電子の状態の特定に向けて、局在性や価数などの観点から重要な知見を得るに至った本研究は、学術的に価値が高いと判断される。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成30年1月25日、論文内容およびこれに関連する事項について試問を行

った結果、合格と判定した。